



1 PA 7 96644

⑯ Anmelder:

BASF Lacke + Farben AG, 48165 Münster, DE

⑯ Erfinder:

Lettmann, Bernard, Dr., 48317 Drensteinfurt, DE;
Rink, Heinz-Peter, Dr., 48153 Münster, DE; Mayer,
Bernd, Dr., 48165 Münster, DE; Nienhaus, Egbert,
Dr., 59387 Ascheberg, DE; Grandhee, Sunita,
Greentree Novi, Mich., US

⑯ Aus mindestens 3 Komponenten bestehendes Beschichtungsmittel

⑯ Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein aus mindestens drei Komponenten (I), (II) und (III) bestehendes Beschichtungsmittel, wobei die Komponente (I) als Bindemittel (A) mindestens ein in organischem, gegebenenfalls wasserverdünnbarem Lösemittel gelöstes oder dispergiertes Acrylatcopolymerisat (A1) und/oder ein in organischem, gegebenenfalls wasserverdünnbarem Lösemittel gelöstes oder dispergiertes Polyesterharz (A2) und/oder ein in organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbarem Lösemittel gelöstes oder dispergiertes Polyurethanharz (A3) und/oder gegebenenfalls ein weiteres Bindemittel (A4) enthält, die Komponente (II) mindestens ein nichtblockiertes Polyisocyanat als Vernetzungsmittel enthält und die Komponente (III) als erfindungswesentlichen Bestandteil eine in einem ein- oder mehrstufigen Verfahren hergestellte wässrige Dispersion eines hydrophilierten Polymerharzes HP auf Basis eines hydrophoben Polymerharzes HP' sowie gegebenenfalls die Komponenten (A1) und/oder (A2) und/oder (A3) und/oder (A4) in wässriger Dispersion enthält. Weiterhin wird die Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel für die Lackierung von Automobilkarosserien und Kunststoffteilen sowie für die Autoreparaturlackierung beschrieben.

Gebiet der Erfindung

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein aus mindestens drei Komponenten (I), (II) und (III) bestehende
des Beschichtungsmittel auf der Basis eines in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserver-
dünnbaren Lösemitteln gelösten oder dispergierten, hydroxyl- und säuregruppenhaltigen Polymers, eines oder
10 mehrerer isocyanatgruppenhaltigen Vernetzungsmittel und einer oder mehrerer Dispersionen von hydroxyl-
und säuregruppenhaltigen Polymeren, enthaltend als erfindungswesentlichen Bestandteil mindestens eine nach
einem spezifischen Verfahren hergestellte wäßrige Dispersion eines hydrophilierten Polymerharzes HP.

10 Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung dieser Beschichtungsmittel sowie
die Verwendung der Beschichtungsmittel in der Reparaturlackierung sowie für die Beschichtung von Kunststof-
fen sowie als Decklack oder Füller.

15

Stand der Technik

Die Lackindustrie ist aus ökologischen und ökonomischen Gründen bestrebt, einen möglichst großen Teil der
20 in Lacken eingesetzten organischen Lösemittel durch Wasser zu ersetzen. Insbesondere bei der Automobilakk-
ierung besteht ein großer Bedarf an wäßrigen Lacken. Dies gilt sowohl für den Bereich der Automobilserienlak-
ierung als auch für den Bereich der Autoreparaturlackierung.

Aus der EP-B-0 358 979 sind wäßrige Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungsmittel bekannt, die ein in
Wasser dispergiertes, hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylharz sowie eine Polyisocyanatkomponente enthalten.
Diese in der EP-B-0 358 979 beschriebenen Lacke zeigen allerdings hinsichtlich Glanz, Ausspannung (geringe
25 Narbe der Beschichtung), Kochneigung und dadurch bedingter Spritzsicherheit sowie hinsichtlich der Witte-
rungsbeständigkeit, insbesondere hinsichtlich der Beständigkeit im Schwitzwasserkonstantklima (40 Grad C,
240 Stunden), Verarbeitbarkeit (Viskositätsabfall und zu kurze Topfzeit) und Härte große Nachteile.

Die Aufgabe, ein wäßriges Beschichtungsmittel zur Verfügung zu stellen, das gegenüber den aus der EP-
B-0 358 979 bekannten wäßrigen Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungsmitteln verbesserte Eigen-
30 schaften aufweist und/oder verbesserte Lackfilme liefert, wird durch die noch nicht veröffentlichte deutsche
Patentanmeldung P 44 21 823.0 weitgehend gelöst. Dennoch treten mitunter bei der Anwendung der 3-Kompo-
nenten-Systeme gemäß der noch unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 44 21 823.0 als Autorepara-
turlacke an den ausgehärteten Beschichtungen immer noch Probleme durch Kochern, Grauschleier und/oder
strukturierte Oberflächen, bedingt durch schlechten Verlauf der Beschichtungsmittel, auf.

35 Die daraus resultierende Aufgabe, Beschichtungssysteme für die Autoreparaturlackierung zur Verfügung zu
stellen, die unter den Bedingungen der Autoreparaturlackierung zu Beschichtungen führen, die keine Oberflä-
chenprobleme, wie Kocher oder Strukturen, sowie keine Beeinträchtigung der optischen Güte, wie Grauschleier,
aufweisen, wird durch die in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 195 42 626
beschriebenen 3-komponentigen Beschichtungsmittel gelöst.

40 Diese sind dadurch gekennzeichnet sind, daß

1. die Komponente (I) als Bindemittel (A)

(A.1) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Löse-
mitteln gelöstes oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und Säuregruppen, die in die entsprechenden
45 Säureanionengruppen überführbar sind, enthaltendes Acrylatcopolymerisat (A.1) und/oder
(A.2) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Löse-
mitteln gelöstes oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und Säuregruppen, die in die entsprechenden
Säureanionengruppen überführbar sind, enthaltendes Polyesterharz (A.2) und/oder

50 (A.3) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Löse-
mitteln gelöstes oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und Säuregruppen, die in die entsprechenden
Säureanionengruppen überführbar sind, enthaltendes Polyurethanharz (A.3) und/oder
(A.4) gegebenenfalls mindestens ein weiteres Bindemittel enthält,

55 wobei die Bindemittel (A.1) und/oder (A.2) und/oder (A.3) und/oder (A.4) so ausgewählt werden, daß eine
50%ige Lösung des Bindemittels (A) in Ethoxyethylpropionat bei 23°C eine Viskosität von < = 6,0 dPa·s
aufweist,

60 2. die Komponente (II) als Vernetzungsmittel (F) mindestens ein, gegebenenfalls in einem oder mehreren
organischen Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, Di- und/oder Polyisocyanat (F1) und/oder gegebenen-
falls mindestens ein weiteres Vernetzungsmittel, bestehend aus mindestens einer Epoxidverbindung (F2) mit
mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und/oder gegebenenfalls mindestens einem Aminoplastharz
(F3), enthält und

65 3. die Komponente (III) die Komponenten (A.1) und/oder (A.2) und/oder (A.3) und/oder (A.4) in wäßriger
Dispersion enthält.

Die in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 195 42 626.6 beschriebenen Beschich-
65 tungsmittel lösen die eingangs angesprochenen Aufgaben hervorragend.

Es besteht jedoch weiterhin das Bedürfnis nach wäßrigen Beschichtungsmitteln mit einer verbesserten Was-
serbeständigkeit, besonders gegen Schwitzwasser, sowie insbesondere mit einem verbesserten, d. h. beschleunig-
t. n Trocknungsv. rhalten.

Aufgabe und Lösung

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand also darin, insbesondere das Trocknungsverhalten der wäßrigen Beschichtungsmittel weiter zu verbessern, bei gleichzeitigem Erhalt der aus noch nicht veröffentlichten P 195 42 626.6 bekannten hervorragenden Eigenschaften, wie insbesondere verbesserter Glanz, gute Fülle, geringere Kochneigung, bessere Spritzsicherheit und verbesserten Verlauf, sowie gute Witterungsbeständigkeit. 5

Überraschenderweise wird diese Aufgabe durch Beschichtungsmittel gemäß der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung P 195 42 626.6 gelöst, wenn die Komponente (III) der in P 195 42 626.6 beschriebenen Beschichtungsmittel als erfindungswesentlichen Bestandteil mindestens eine wäßrige Dispersion eines hydrophilierten Polymerharzes HP enthält, das nach einem ein- oder mehrstufigen Verfahren hergestellt worden ist, indem in entionisiertem Wasser eine Präemulsion PE, enthaltend Mikroteilchen, bestehend aus einem hydrophoben Polymerharz HP' und den monomeren Bestandteilen 10

- (aa1) einen von (aa2), (aa3) und (aa4) verschiedenen und mit (aa2), (aa3) und (aa4) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, (aa2) ein mit (aa1), (aa3) und (aa4) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist, 15
- (aa3) gegebenenfalls ein mit (aa1), (aa2) und (aa4) copolymerisierbares, von (aa1), (aa2) und (aa4) verschiedenen, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, sowie 20
- (aa4) ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (aa1), (aa2) und (aa3) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren

durch hohe Scherbelastung der wäßrigen Dispersion des hydrophoben Polymerharzes HP' und der wäßrigen Emulsion der monomeren Bestandteile hergestellt wird und anschließend die polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE polymerisiert werden. 25

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das hydrophilierte Polymerharz hergestellt, indem

- I. in entionisiertem Wasser eine Präemulsion PE, enthaltend Mikroteilchen, bestehend aus dem hydrophoben Polymerharz HP' und den monomeren Bestandteilen 30

- (aa1) einem von (aa2) und (aa3) verschiedenen und mit (aa2) und (aa3) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, (aa2) einem mit (aa1) und (aa3) copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist, sowie 35
- (aa3) gegebenenfalls einem mit (aa1) und (aa2) copolymerisierbaren, von (aa1) und (aa2) verschiedenen, im wesentlichen carboxylgruppenfreien, ethylenisch ungesättigten Monomeren oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

- durch hohe Scherbelastung der wäßrigen Dispersion des hydrophoben Polymerharzes HP' und der wäßrigen Emulsion der monomeren Bestandteile hergestellt wird und anschließend mit der Polymerisation der polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE begonnen wird und anschließend 40

- II. während und/oder nach Abschluß, jedoch nicht gleichzeitig mit Beginn, der Polymerisation der polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE ein Monomerengemisch, enthaltend

- (aa1) einen von (aa2), (aa3) und (aa4) verschiedenen und mit (aa2), (aa3) und (aa4) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, 45

- (aa2) ein mit (aa1), (aa3) und (aa4) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist, (aa3) gegebenenfalls ein mit (aa1), (aa2) und (aa4) copolymerisierbares, von (aa1), (aa2) und (aa4) verschiedenen, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder einem 50

- Gemisch aus solchen Monomeren, sowie

- (aa4) ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (aa1), (aa2) und (aa3) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren

- im Zulauf zugegeben wird und anschließend polymerisiert wird.

55

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das hydrophobe Polymerisat HP' polymerisierbare Doppelbindungen, deren Zahl im statistischen Mittel vorzugsweise 0,05 bis 1,1, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,9 und ganz besonders bevorzugt 0,3 bis 0,7 pro Polymermolekül beträgt.

Des weiteren bevorzugt sind als hydrophobe Polymerharze HP' Polyurethanharze.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das eingesetzte Polyurethanharz aufgebaut aus: 60

- (b1) einem gegebenenfalls polymerisierbare Doppelbindungen aufweisenden Polyester- oder Polyetherpolyl mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn von 400 bis 5000 Dalton oder einem Gemisch aus solchen Polyether- und Polyesterpolyolen,

65

- (b2) einem Di- und/oder Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Di- und/oder Polyisocyanaten,

- (b3) gegebenenfalls einer Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist, oder einem Gemisch aus

solchen Verbindungen,

(b4) gegebenenfalls einer Verbindung, die neben einer polymerisierbaren Doppelbindung mindestens noch eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe enthält, oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen,

(b5) gegebenenfalls einer Verbindung, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und mindestens eine Polyoxyalkylengruppe im Molekül aufweist, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und

(b6) gegebenenfalls mindestens eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppe enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 60 bis 600 Dalton oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen.

10 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zeichnen sich im Vergleich zu den Beschichtungsmitteln der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung P 195 42 626.6 durch ein verbessertes Trocknungsverhalten bei gleichermaßen gutem Glanz, guter Fülle, geringer Kocherneigung, durch eine verbesserte Spritzsicherheit aus.

Durchführung der Erfindung

15 Die Komponenten (I) und (II) des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels gemäß der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung P 195 42 626.6

Die Komponente (I)

20 Die Komponente (I) des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels enthält als Bindemittel (A)

(A1) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und Säuregruppen, die in die entsprechenden Säureanionengruppen überführbar sind, enthaltendes Acrylatcopolymerisat (A1), bevorzugt mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn zwischen 1.000 und 30.000 Dalton, einer OH-Zahl von 40 bis 200 mg KOH/g und einer Säurezahl von 5 bis 150 mg KOH/g, und/oder

(A2) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und Säuregruppen, die in die entsprechenden Säureanionengruppen überführbar sind, enthaltendes Polyesterharz (A2), bevorzugt mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn zwischen 1.000 und 30.000 Dalton, einer OH-Zahl von 30 bis 250 mg KOH/g und einer Säurezahl von 5 bis 150 mg KOH/g, und/oder

(A3) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und Säuregruppen, die in die entsprechenden Säureanionengruppen überführbar sind, enthaltendes Polyurethanharz (A3), bevorzugt mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn zwischen 1.000 und 30.000 Dalton, einer OH-Zahl von 20 bis 200 mg KOH/g und einer Säurezahl von 5 bis 150 mg KOH/g, und/oder

(A4) gegebenenfalls ein weiteres Bindemittel.

40 Als Hydroxylgruppen und Säuregruppen enthaltendes Acrylatcopolymerisat (A1) sind alle Acrylatcopolymerisate, bevorzugt mit den angegebenen OH-Zahlen, Säurezahlen und Molekulargewichten, geeignet. Bevorzugt werden Acrylatcopolymerisate eingesetzt, die als 50%ige Lösung in Ethoxyethylpropionat bei 23 Grad C eine Viskosität < = 6,0 dPa · s aufweisen.

45 Bevorzugt werden als Komponente (A1) die in P 195 42 626.6 beschriebenen Acrylatcopolymerisate eingesetzt, die erhältlich sind durch Polymerisation in einem organischen Lösemittel oder einem Lösemittelgemisch und in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators von

50 a1) einem von (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) verschiedenen, mit (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbaren, im wesentlichen säuregruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

a2) einem mit (a1), (a3), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbaren, von (a5) verschiedenen, ethylenisch ungesättigten Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen säuregruppenfrei ist, oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

a3) einem mindestens eine Säuregruppe, die in die entsprechende Säureanionengruppe überführbar ist, pro Molekül tragenden, mit (a1), (a2), (a4), (a5) und (a6) copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren und

a4) gegebenenfalls einem oder mehreren Vinylestern von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül und/oder

a5) gegebenenfalls mindestens einem Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül oder anstelle des Umsetzungsproduktes einer äquivalenten Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül umgesetzt wird, sowie

a6) gegebenenfalls einem mit (a1), (a2), (a3), (a4), und (a5) copolymerisierbaren, von (a1), (a2), (a4) und (a5) verschiedenen, im wesentlichen säuregruppenfreien, ethylenisch ungesättigten Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

wobei (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) und (a6) in Art und Menge so ausgewählt werden, daß das Polyacrylatharz (A1) die

gewünschte OH-Zahl, Säurezahl und das gewünschte Molekulargewicht aufweist.

Zur Herstellung der erfundungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze und zur Auswahl der Monomerkomponenten (a1) bis (a6) wird auf die noch nicht veröffentlichte deutsche Patentanmeldung P 195 42 626.6 verwiesen.

Besonders bevorzugt eingesetzte Acrylatharze werden erhalten durch Polymerisation von

5

- (a1) 20 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, der Komponente (a1),
- (a2) 10 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 35 Gew.-%, der Komponente (a2),
- (a3) 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 8 Gew.-%, der Komponente (a3),
- (a4) 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 15 Gew.-%, der Komponente (a4),
- (a5) 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 15 Gew.-%, der Komponente (a5) und
- (a6) 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, der Komponente (a6),

10

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a1) bis (a6) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Bevorzugt wird das Polyacrylatharz (A1) gemäß einem in der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung P 195 42 626.6 beschriebenen Zweistufenverfahren hergestellt, da so die resultierenden wässrigen Beschichtungsmittel eine bessere Verarbeitbarkeit aufweisen.

15

Gemäß der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 195 42 626.6 werden bevorzugt als Komponente (A2) Polyester eingesetzt, die erhältlich sind durch Umsetzung von

- p1) Polycarbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten, gegebenenfalls zusammen mit Monocarbonsäuren,
- p2) Polyolen, gegebenenfalls zusammen mit Monoolen,
- p3) gegebenenfalls weiteren modifizierenden Komponenten und
- p4) gegebenenfalls einer mit dem Reaktionsprodukt aus (p1), (p2) und gegebenenfalls (p3) reaktionsfähigen Komponente.

20

25

Bezüglich der Komponenten (p1) bis (p4) und der Herstellung der Polyester (A2) sei auf die Patentanmeldung P 195 42 626.6 verwiesen.

Besonders bevorzugt werden als Komponente (A2) Polyester eingesetzt, die nach einem in P 195 42 626.6 beschriebenen zweistufigen Verfahren hergestellt worden sind.

30

Es ist gemäß der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 195 42 626.6 gegebenenfalls möglich, daß das Polyacrylatharz (A1) zumindest teilweise in Gegenwart des Polyesters (A2) hergestellt wird. Vorteilhafterweise werden in diesem Fall mindestens 20 Gew.-% und besonders vorteilhafterweise 40 bis 80 Gew.-% der Komponente (A1) in Gegenwart der Komponente (A2) hergestellt.

35

Als geeignete Polyurethanharze (A3) werden gemäß der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung P 195 42 626.6 beispielsweise in den folgenden Schriften beschriebene Polyurethanharze in Komponente (I) eingesetzt: EP-A-355 433, DE-A-35 45 618, DE-A-38 13 866, DE-A-32 10 051, DE-A-26 24 442, DE-A-37 39 332, US-A-4,719,132, EP-A-89 497, US-A-4,558,090, US-A-4,489,135, DE-A-36 28 124, EP-A-158 099, DE-A-29 26 584, EP-A-195 931, DE-A-33 21 180 und DE-A-40 05 961.

40

In der Komponente (I) werden vorzugsweise Polyurethanharze eingesetzt, die durch Umsetzung von isocyanatgruppenhaltigen Präpolymeren mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Verbindungen herstellbar sind, wie detailliert in P 195 42 626.6 beschrieben.

Als Komponente (A4) geeignet sind gemäß der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung P 195 42 626.6 alle mit den übrigen Bestandteilen der Komponente (I) verträglichen, wasserverdünnbaren Bindemittel, beispielsweise acrylierte Polyurethanharze und/oder Polyesteracrylate.

45

Bevorzugt enthält die Komponente (I) als Bindemittel (A)

- (A1) mindestens 20 Gew.-% mindestens eines Acrylatcopolymers (A1),
- (A2) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines Polyesters (A2),
- (A3) 0 bis 80 Gew.-% mindestens eines Polyurethanharzes (A3) und
- (A4) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines weiteren Bindemittels (A4),

50

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (A1) bis (A4) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Die Komponente (I) kann als Bestandteil (B) alle lacküblichen Pigmente in Anteilen von 0 bis 60 Gew.-%, bezogen auf Komponente I, enthalten. Dabei können sowohl die in wässrigen Beschichtungsmitteln üblichen Pigmente, die mit Wasser nicht reagieren bzw. sich in Wasser nicht lösen, als auch die üblicherweise in konventionellen Beschichtungsmitteln eingesetzten Pigmente eingesetzt werden. Die Pigmente können aus anorganischen oder organischen Verbindungen bestehen und können effekt- und/oder farbgebend sein. Das erfundungsgemäß Beschichtungsmittel gewährleistet daher aufgrund dieser Vielzahl geeigneter Pigmente eine universelle Einsatzbreite der Beschichtungsmittel und ermöglicht die Realisierung einer Vielzahl von Farbtönen.

55

Als Effektpigmente können Metallplättchenpigmente, wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nicht metallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, eingesetzt werden. Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente sind Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Helioengrün.

60

Als Bestandteil (C) enthält die Komponente (I) mindestens ein organisches, gegebenenfalls wasserverdünnbares Lösemittel. Solche Lösemittel können auch an der Reaktion mit der vernetzenden Komponente (II) teilneh-

65

men und somit als Reaktionsdünner wirken und sind in der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung P 195 42 626.6 im Detail beschrieben.

Als Bestandteil (D) enthält die Komponente (I) gegebenenfalls mindestens ein Neutralisationsmittel. Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel sind in P 195 42 626.6 beschrieben. Die Neutralisation kann in organischer Phase oder in wässriger Phase erfolgen. Das Neutralisationsmittel kann dabei der Komponente (I) und/oder (II) und/oder (III) zugesetzt werden. Bevorzugt wird das Neutralisationsmittel aber der Komponente (III) zugesetzt.

Als Bestandteil (E) kann die Komponente (I) mindestens ein rheologiesteuerndes Additiv enthalten. Beispiele für rheologiesteuernde Additive sind in der noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung P 195 42 626.6 genannt.

Die Komponente (I) kann außerdem mindestens noch ein weiteres übliches Lackadditiv enthalten. Beispiele für derartige Additive sind Entschäumer, Dispergierhilfsmittel, Emulgatoren, und Verlaufshilfsmittel.

Bevorzugt werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel Komponenten (I) eingesetzt, die aus

15 (A) 20 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 35 bis 80 Gew.-%, des Bindemittels (A),
(B) 0 bis 60 Gew.-% mindestens eines Pigments und/oder Füllstoffs,
(C) 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, mindestens eines organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemittels und
(D) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, mindestens eines Neutralisationsmittels
20 (E) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, mindestens eines üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffes

bestehen, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (A) bis (E) jeweils 100 Gew.-%, bezogen auf die Komponente (I), beträgt.

25 Die Komponente (II)

Es ist bevorzugt, daß die Lackkomponente (II) als Vernetzungsmittel mindestens ein gegebenenfalls in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, vorzugsweise nichtblockiertes Di- und/oder Polyisocyanat (F1) und/oder gegebenenfalls mindestens ein weiteres Vernetzungsmittel, ausgewählt aus mindestens einer Epoxidverbindung (F2) mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und/oder mindestens einem Aminoplastharz (F3), enthält.

Bei der Polyisocyanatkomponente (F1) handelt es sich um beliebige organische Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 2000 mPa · s (bei 23 Grad C) eingesetzt. Gegebenenfalls können den Polyisocyanaten noch geringe Mengen organisches Lösemittel, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf reines Polyisocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Isocyanates zu verbessern und gegebenenfalls die Viskosität des Polyisocyanats auf einen Wert innerhalb der obengenannten Bereiche abzusenken. Als Zusatzmittel geeignete Lösemittel für die Polyisocyanate sind beispielsweise Ethoxyethylpropionat, Butylacetat und ähnliches.

Beispiele für geeignete Isocyanate sind in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 195 42 626.6 beschrieben. Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, wie in P 195 42 626.6 angeführt, eingesetzt. Die Polyisocyanatkomponente (F1) kann im übrigen auch aus beliebigen Gemischen der beispielhaft genannten Polyisocyanate bestehen. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung besteht die Polyisocyanatkomponente (F1) aus einem Gemisch aus blockierten Di- und/oder Polyisocyanaten und den schon genannten nichtblockierten Di- und/oder Polyisocyanaten, wie detailliert in P 195 42 626.6 beschrieben. Die Polyisocyanatkomponente (F1) wird in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln vorteilhafterweise in einer Menge von mindestens 70 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 80 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vernetzungsmittels (F), eingesetzt.

Beispiele für geeignete Polyepoxide (F2) sind alle bekannten aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder aromatischen Polyepoxide, beispielsweise auf Basis Bisphenol-A oder Bisphenol-F.

Als Komponente (F2) geeignet sind beispielsweise auch die im Handel unter den Bezeichnungen Epikote® der Firma Shell, Denacol® der Firma Nagase Chemicals Ltd, Japan, erhältlichen Polyepoxide, wie z. B. Denacol EX-411 (Pentaerythritpolyglycidylether), Denacol EX-321 (Trimethylolpropanpolyglycidylether), Denacol EX-512 (Polyglycerolpolyglycidylether) und Denacol EX-521 (Polyglycerolpolyglycidylether).

Die Polyepoxidkomponente (F2) wird in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln vorteilhafterweise in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vernetzungsmittels (F), eingesetzt.

Beispiele für geeignete Aminoplastharze (F3) sind iminofunktionelle Melaminharze, wie die im Handel unter dem Namen Cymel® 325 der Firma Cyanamid und Luwipal® LR 8839 der Firma BASF AG erhältlichen Produkte.

Das Aminoplastharz (F3) wird in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln vorteilhafterweise in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vernetzungsmittels (F), eingesetzt.

Die Bestandteile (G) und (H) der Lackkomponente (II) entsprechen den Bestandteilen (C) und (E) der Lackkomponente (I).

Bevorzugt werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel Komponenten (II) eingesetzt, die aus

(F) 50 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 90 Gew.-%, mindestens eines Vernetzungsmittels (F),

(G) 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, mindestens eines organischen, gegebenenfalls wasserlöslichen Lösmittels und

(H) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines üblichen Hilfs- und/oder Zusatzstoffes,

bestehen, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (F) bis (H) jeweils 100 Gew.-%, bezogen auf die Komponente (II), beträgt. 5

Die Komponente (III)

Die Komponente (III) der erfundungsgemäßen Beschichtungsmittel enthält als erfundungswesentliches Bestandteil mindestens eine wässrige Dispersion eines hydrophilierten Polymerharzes HP, das nach einem ein- oder mehrstufigen Verfahren hergestellt wird. 10

Das einstufige Verfahren zur Herstellung der wässrigen Dispersion des hydrophilierten Polymerharzes HP ist dadurch gekennzeichnet, daß in entionisiertem Wasser eine Präemulsion PE, enthaltend Mikroteilchen, bestehend aus einem hydrophoben Polymerharz HP' und den monomeren Bestandteilen 15

(aa1) einen von (aa2), (aa3) und (aa4) verschiedenen und mit (aa2), (aa3) und (aa4) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, (aa2) ein mit (aa1), (aa3) und (aa4) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist, 20

(aa3) gegebenenfalls ein mit (aa1), (aa2) und (aa4) copolymerisierbares, von (aa1), (aa2) und (aa4) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, sowie

(aa4) ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (aa1), (aa2) und (aa3) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren, 25

durch hohe Scherbelastung der wässrigen Dispersion des hydrophoben Polymerharzes HP' und der wässrigen Emulsion der monomeren Bestandteile hergestellt wird und anschließend die polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE polymerisiert werden.

Das mehrstufige Verfahren zur Herstellung der wässrigen Dispersion des hydrophilierten Polymerharzes HP ist dadurch gekennzeichnet, daß 30

I. in entionisiertem Wasser eine Präemulsion PE, enthaltend Mikroteilchen, bestehend aus dem hydrophoben Polymerharz HP' und den monomeren Bestandteilen

(aa1) einem von (aa2) und (aa3) verschiedenen und mit (aa2) und (aa3) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, (aa2) einem mit (aa1) und (aa3) copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist, sowie (aa3) gegebenenfalls einem mit (aa1) und (aa2) copolymerisierbaren, von (aa1) und (aa2) verschiedenen, im wesentlichen carboxylgruppenfreien, ethylenisch ungesättigten Monomeren oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, 40

durch hohe Scherbelastung der wässrigen Dispersion des hydrophoben Polymerharzes HP' und der wässrigen Emulsion der monomeren Bestandteile hergestellt wird und anschließend mit der Polymerisation der polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE begonnen wird und anschließend

II. während und/oder nach Abschluß, jedoch nicht gleichzeitig mit Beginn, der Polymerisation der polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE ein Monomerengemisch, enthaltend

(aa1) einen von (aa2), (aa3) und (aa4) verschiedenen und mit (aa2), (aa3) und (aa4) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

(aa2) ein mit (aa1), (aa3) und (aa4) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist, 50

(aa3) gegebenenfalls ein mit (aa1), (aa2) und (aa4) copolymerisierbares, von (aa1), (aa2) und (aa4) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, sowie

(aa4) ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (aa1), (aa2) und (aa3) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren

im Zulauf zugegeben wird und anschließend polymerisiert wird. 55

Das für die Herstellung der Präemulsion eingesetzte hydrophobe Polymerharz HP' ist vorzugsweise ein Polyadditionsharz und/oder ein Polykondensationsharz.

Als Polyadditionsharze HP' bevorzugt sind Polyurethane, als Polykondensationsharze HP' bevorzugt sind Polyester. Besonders bevorzugt werden Polyadditions- und/oder Polykondensationsharze HP' eingesetzt, die im statistischen Mittel 0,05 bis 1,1, bevorzugt 0,2 bis 0,9 und besonders bevorzugt 0,3 bis 0,7 polymerisierbare Doppelbindungen enthalten. Ganz besonders bevorzugt werden als Polymerharze HP' Polyurethanharze gemäß DE-A-40 10 176 eingesetzt, die vorzugsweise aus den folgenden Komponenten hergestellt werden: 60 65

(b1) einem gegebenenfalls polymerisierbaren Doppelbindungen aufweisenden Polyester- oder Polyetherpolyl mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn von 400 bis 5000 Dalton oder einem Gemisch aus

solchen Polyether- und Polyesterpolyolen,
 (b2) einem Di- und/oder Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Di- und/oder Polyisocyanaten,
 (b3) gegebenenfalls einer Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktiv und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist, oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen,
 (b4) gegebenenfalls einer Verbindung, die neben einer polymerisierbaren Doppelbindung mindestens noch eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe enthält, oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen,
 (b5) gegebenenfalls einer Verbindung, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und mindestens eine Polyoxyalkylengruppe im Molekül aufweist, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und
 (b6) gegebenenfalls mindestens eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppe enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 60 bis 600 Dalton oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen.

Das Polyurethanharz HP' gemäß DE-A-40 10 176 soll dabei ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 15 200 bis 30.000, bevorzugt von 1000 bis 5000 Dalton aufweisen. Das Molekulargewicht des Polyurethanharzes HP' kann, wie dem Fachmann bekannt, insbesondere durch das Mengenverhältnis und die Funktionalität der eingesetzten Komponenten (b1) bis (b6) gesteuert werden.

Das Polyurethanharz HP' kann sowohl in Substanz als auch in organischen Lösemitteln hergestellt werden.

Das Polyurethanharz HP' kann durch gleichzeitige Umsetzung aller Ausgangsverbindungen hergestellt werden. In manchen Fällen ist es jedoch zweckmäßig, das Polyurethanharz HP' stufenweise herzustellen. So ist es beispielsweise möglich, aus den Komponenten (b1) und (b2) ein isocyanatgruppenhaltiges Präpolymerisat herzustellen, das dann mit der Komponente (b4) weiter umgesetzt wird.

Weiter ist es möglich aus den Komponenten (b1), (b2), (b4) und gegebenenfalls (b3) und (b5) ein isocyanatgruppenhaltiges Präpolymerisat herzustellen, das dann mit der Komponente (b6) zu einem höhermolekularen Polyurethanharz HP' umgesetzt wird.

In den Fällen, in denen als Komponente (b4) eine Verbindung eingesetzt wird, die nur eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe enthält, kann in einer ersten Stufe aus (b2) und (b4) ein isocyanatgruppenhaltiges Vorprodukt hergestellt werden, das anschließend mit den weiteren Komponenten weiter umgesetzt werden kann.

Die Umsetzung der Komponenten (b1) bis (b6) kann zweckmäßigerweise in Gegenwart von Katalysatoren, wie beispielsweise Dibutylzinnidaurat, Dibutylzinnmaleat, tertiären Aminen oder anderen, durchgeführt werden.

Die einzusetzenden Mengen an Komponenten (b1), (b2), (b3), (b4), (b5) und (b6) ergeben sich aus dem anzustrebenden Molekulargewicht und der anzustrebenden Säurezahl. Die polymerisierbaren Doppelbindungen können durch Verwendung von polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Komponenten (b1) und/oder Komponenten (b4) in das Polyurethanharz HP' eingeführt werden. Es ist bevorzugt die polymerisierbaren Doppelbindungen über die Komponente (b4) einzuführen.

Die detaillierte Beschreibung der einzelnen Komponenten (b1) bis (b6) sowie ihrer bevorzugten Varianten kann der DE-A-40 10 176 entnommen werden.

In weiteren bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung besteht die Komponente (b1) aus bis zu 100 Gew.-% alpha,omega-Polymethacrylatdiolen, wie sie beispielsweise in EP-A-0 622 378 beschrieben sind, und/oder enthält die Komponente (b4) eine Allylethergruppe, Acrylat- und/oder Methacrylatgruppe als polymerisierbare Doppelbindung.

Nach dem einstufigen erfindungsgemäßen Verfahren wird in entionisiertem Wasser eine Präemulsion PE, enthaltend Mikroteilchen, bestehend aus Emulgatoren, einem hydrophoben Polymerharz HP' und den monomeren Bestandteilen

(aa1) einen von (aa2), (aa3) und (aa4) verschiedenen und mit (aa2), (aa3) und (aa4) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,
 (aa2) ein mit (aa1), (aa3) und (aa4) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist,
 (aa3) gegebenenfalls ein mit (aa1), (aa2) und (aa4) copolymerisierbares, von (aa1), (aa2) und (aa4) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, sowie
 (aa4) ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (aa1), (aa2) und (aa3) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren

durch hohe Scherbelastung der wäßrigen Dispersion des hydrophoben Polymerharzes HP' und der wäßrigen Emulsion der monomeren Bestandteile hergestellt und anschließend die polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE unter Verwendung radikalbildender Polymerisationsinitiatoren polymerisiert.

Bevorzugt werden die monomeren Bestandteile in Mengen von:

30 bis 98 Gew.-% (aa1),
 1 bis 30 Gew.-% (aa2),
 0 bis 20 Gew.-% (aa3) sowie
 1 bis 20 Gew.-% (aa4)

eingesetzt, wobei die Summe der Komponenten (aa1) bis (aa4) 100 Gew.-% ausmacht.

Als monomere Bestandteile (aa1) können beispielsweise eingesetzt werden: Cycloalkyl(meth)acrylat, wie Cyclopentyl(meth)acrylat oder bevorzugt Cyclohexyl(meth)acrylat oder tert-Butylcyclohexyl(meth)acrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Phenyl(meth)acrylat, Phenylalkyl(meth)acrylate, Naphthyl(meth)acrylat, Alkylacrylat oder

Alkylmethacrylate mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Esterrest, wie beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Octyl-, Ethylhexyl-, Decyl-, Stearyl- und Laurylacrylat und -methacrylat oder Gemische aus diesen Monomeren.

Als monomere Bestandteile (aa2) können beispielweise eingesetzt werden: Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-ungesättigten Carbonsäure, wobei sich diese Ester von einem Alkylenglykol, das mit der Säure verestert ist, ableiten können oder durch eine Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhalten werden können. Weiterhin können die monomeren Bestandteile (aa2) Einheiten von Polyalkylenoxid, z. B. Polyethylenoxid oder Polypropylenoxid, Polylacton oder Polylactam mit endständigen Hydroxylgruppen tragen.

Als Komponente (aa2) werden vorzugsweise Hydroxyalkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 4 Kohlenstoffatome enthält, oder Mischungen aus diesen Hydroxyalkylestern eingesetzt. Als Beispiele für derartige Hydroxyalkylester werden 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxybutyl(meth)acrylat und 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat genannt. Entsprechende Ester von anderen alpha,beta-ungesättigten Säuren, wie z. B. Ethacrylsäure, Crotonsäure und ähnliche Säuren mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen pro Molekül können auch eingesetzt werden. Weiterhin können als Monomerbestandteile (aa2) beispielsweise Addukte aus (Meth)acrylsäure und Versatissäureglycidylester eingesetzt werden.

Als gegebenenfalls anwesende Monomerbestandteile (aa3) können beispielweise eingesetzt werden: vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Methylstyrol oder Vinyltoluol, Acryl- und Methacrylamid sowie Acryl- und Methacrylnitril oder Gemische aus diesen Stoffen. Als Komponente (aa4) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt, wobei auch andere ethylenisch ungesättigte Säuren mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen im Molekül eingesetzt werden können. Als Beispiele für solche Säuren werden Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure genannt.

In der wäßrigen Phase sind weiterhin Emulgatoren, wie sie beispielsweise bei der konventionellen Emulsionspolymerisation eingesetzt werden, z. B. Aminsaize oder Metallsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure, Natriumdiakylsulfosuccinat, ethoxylierte Alkylphenole oder andere dem Fachmann bekannte Emulgierhilfsmittel, in Mengen zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, bezogen auf die Präemulsion PE, anwesend.

Weiterhin können geringe Mengen inerter organischer Lösemittel gemeinsam mit dem Polymerharz HP', die zur Erniedrigung der Viskosität des Polymerharzes HP' dienen, eingesetzt werden, die nach dem Mischen in der wäßrigen Phase anwesend sind.

Zur Erzeugung der hohen Scherbelastung bei der Herstellung der Präemulsion PE, die zur Dispergierung des Polymerharzes HP' und der monomeren Komponenten (aa1) bis (aa4) in Mikropartikel führt, werden Vorrichtungen, wie sie beispielsweise in EP-B-0 401 565 oder in DE-A-195 10 651 beschrieben sind, angewendet. Zum Beispiel kann der in EP-B-0 401 565 beschriebene Microfluidizer® der Firma Microfluidics Corp, Newton, Massachusetts, U.S.A. verwendet werden.

Als Polymerisationsinitiatoren können sowohl wasserlösliche als auch öllösliche Radikalbildner eingesetzt werden. Bevorzugt werden wasserlösliche Radikalbildner, wie beispielsweise Peroxiverbindungen, wie Ammoniumperoxidisulfat, Natriumperoxidisulfat oder Wasserstoffperoxid, sowie Redoxsysteme, wie beispielsweise Ammoniumperoxidisulfat mit Natriummetabisulfit, eingesetzt.

Das mehrstufige erfindungsgemäße Verfahren wird folgendermaßen durchgeführt: in der I. Stufe wird die Präemulsion PE aus einer wäßrigen Phase, dem hydrophoben Polymerharz HP' und den monomeren Bestandteilen

(aa1) einem von (aa2) und (aa3) verschiedenen und mit (aa2) und (aa3) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureestern oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,
(aa2) einem mit (aa1) und (aa3) copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist, sowie
(aa3) gegebenenfalls einem mit (aa1) und (aa2) copolymerisierbaren, von (aa1) und (aa2) verschiedenen, im wesentlichen carboxylgruppenfreien, ethylenisch ungesättigten Monomeren oder einem Gemisch aus solchen Monomeren

durch Mischen unter hoher Scherbelastung hergestellt.

Bevorzugt werden die monomeren Bestandteile in Mengen von

60 bis 99 Gew.-% (aa1),

1 bis 20 Gew.-% (aa2) und

0 bis 20 Gew.-% (aa3)

eingesetzt, wobei die Summe der monomeren Bestandteile (aa1) bis (aa3) 100 Gew.-% ausmacht.

In der I. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden nach der Herstellung der oben beschriebenen Präemulsion PE, die polymerisierbaren Bestandteile (aa1), (aa2) und gegebenenfalls (aa3) der Präemulsion PE unter Verwendung der schon genannten radikalbildenden Polymerisationsinitiatoren polymerisiert.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird bei der Durchführung der I. Stufe im Reaktionsgefäß entionisiertes Wasser vorlegt und auf eine Temperatur zwischen vorzugsweise 40 und 95 Grad C aufgeheizt, wobei sich die Temperatur an der Zerfallsrate des Polymerisationsinitiators orientiert. Danach wird eine wäßrige Phase, enthaltend den Polymerisationsinitiator, sowie die wäßrige Präemulsion PE in separaten Zuläufen vorzugsweise gleichzeitig zudosiert. Der Dosievorgang dauert zwischen 0,5 und 8 Stunden, bevorzugt zwischen 1 und 4 Stunden.

Während und/oder nach Abschluß der Polymerisation der polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion

PE, nicht jedoch gleichzeitig mit Beginn des bei der Durchführung der I. Stufe beschriebenen Zulaufs der Präemulsion PE in das Reaktionsgefäß wird in der II. Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Monomeren-gemisch, gegebenenfalls enthaltend mindestens einen bei der Herstellung der Präemulsion PE beschriebenen bekannten Emulgatoren für die Emulsionspolymerisation, und die monomeren Bestandteile

5 (aa1) einen von (aa2), (aa3) und (aa4) verschiedenen und mit (aa2), (aa3) und (aa4) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, (aa2) ein mit (aa1), (aa3) und (aa4) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist,
10 (aa3) gegebenenfalls ein mit (aa1), (aa2) und (aa4) copolymerisierbares, von (aa1), (aa2) und (aa4) verschiedene, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, sowie
15 (aa4) ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (aa1), (aa2) und (aa3) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren

15 im Zulauf zugegeben.

Die schon bei der Herstellung der Präemulsion PE im einstufigen Verfahren beschriebenen Monomeren (aa1) bis (aa3) sind vorzugsweise mit den in der I. Stufe eingesetzten Monomeren weitestgehend identisch.

Bevorzugt werden die monomeren Bestandteile in der II. Stufe in Mengen von:

20 30 bis 98 Gew.-% (aa1),
1 bis 30 Gew.-% (aa2),
0 bis 20 Gew.-% (aa3) und
1 bis 20 Gew.-% (aa4)

eingesetzt, wobei die Summe der monomeren Bestandteile (aa1) bis (aa4) 100 Gew.-% ausmacht.

25 Der Zulauf der in der I. Stufe eingesetzten Monomeren dauert im allgemeinen zwischen 0,5 und 6 Stunden.

Nach Abschluß der Monomerzugabe wird die wäßrige Dispersion noch 0,5 bis 4 Stunden zur Nachreaktion bei 60 bis 95 Grad C gehalten.

Die resultierende wäßrige Dispersion der hydrophilierten Polymerharzes HP hat einen Feststoffgehalt zwischen 10 und 65 Gew.-%, bevorzugt zwischen 20 und 60 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Dispersion.

30 Neben der erfindungswesentlichen wäßrigen Dispersion des hydrophilierten Polymerharzes HP können wäßrige Dispersionen der schon beschriebenen Komponenten (A1) und/oder (A2) und/oder (A3) und/oder (A4) in der Komponente (III) anwesend sein, deren Herstellung in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patent-anmeldung P 195 42 626.6 beschrieben ist.

35 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel

Die Komponenten (I), (II) und (III) werden zur Herstellung der Beschichtungsmittel bevorzugt in solchen Mengen eingesetzt, daß das Äquivalentverhältnis von Hydroxylgruppen des hydrophilierten Polymerharzes HP sowie der Komponenten (A1), (A2), (A3) und (A4) zu den vernetzenden Gruppen des Vernetzungsmittels (F) zwischen 1 : 2 und 2 : 1, bevorzugt zwischen 1 : 1,2 und 1 : 1,5, liegt.

40 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel weisen außerdem bevorzugt einen Gesamtgehalt an üblichen Lackadditiven von 0 bis 10 Gew.-%, an organischen Lösemitteln von 5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 20 Gew.-%, an Wasser von 25 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 30 bis 50 Gew.-%, an Bindemittel (A) von 15 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 20 bis 50 Gew.-%, an Vernetzungsmittel (F) von 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 20 Gew.-%, sowie an Pigmenten und/oder Füllstoffen von 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 0 bis 30 Gew.-%, auf, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels.

45 Die Herstellung der Komponente (I) erfolgt nach dem Fachmann bekannten Methoden durch Mischen und gegebenenfalls Dispergieren der einzelnen Bestandteile. So erfolgt beispielsweise die Einarbeitung von farbgebenden Pigmenten üblicherweise durch Anreiben (Dispergieren) der jeweiligen Pigmente in einem oder mehreren Bindemitteln. Das Anreiben der Pigmente erfolgt mit Hilfe üblicher Vorrichtungen, wie beispielsweise Perlühren und Sandmühlen.

50 Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden vorzugsweise nach folgenden Mischverfahren aus den Komponenten (I), (II), (III) und gegebenenfalls Wasser als weiterer Komponente (IV) hergestellt:

55 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden zunächst die Komponenten (I) und (II) gemischt, wobei bevorzugt diese Komponenten (I) und (II) kein Neutralisationsmittel enthalten. Dann wird zu dieser Mischung gegebenenfalls die Komponente (IV) zugesetzt. Entweder wird dann die so erhaltene Mischung in die Neutralisationsmittel enthaltende Komponente (III) gegeben und das erhaltene Beschichtungsmittel dispergiert, oder es wird dann in die so erhaltene Mischung die Neutralisationsmittel enthaltende Komponente (III) gegeben.

60 Ferner kann das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel beispielsweise analog zu dem gerade beschriebenen Verfahren hergestellt werden, wobei allerdings das Neutralisationsmittel nicht in der Komponente (III) enthalten ist, sondern vor der Zugabe der Komponente (III) separat zugegeben wird.

65 Außerdem kann das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel auch dadurch hergestellt werden, daß die Komponente (I) zunächst mit dem Neutralisationsmittel versetzt wird. Selbstverständlich kann anstelle dieses Mischens auch eine Komponente (I) eingesetzt werden, die bereits das Neutralisationsmittel enthält. Die so erhaltene Komponente (I) wird dann mit der Komponente (II) und gegebenenfalls der Komponente (IV) gemischt (gleichzeitig oder aufeinanderfolgende Mischung mit (II) und gegebenenfalls (IV)), die so erhaltene Mischung wird dann entweder zu der Komponente (III) gegeben oder mit der Komponente (III) versetzt, und

das so jeweils erhaltene Beschichtungsmittel wird noch durch Dispergieren homogenisiert.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können durch übliche Applikationsmethoden, wie z. B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Tauchen, auf beliebige Substrate, wie z. B. Metall, Holz, Kunststoff oder Papier, aufgebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden üblicherweise bei Temperaturen von unter 120 Grad C, bevorzugt bei Temperaturen von maximal 80 Grad C, gehärtet. In speziellen Anwendungsformen der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können auch höhere Härttemperaturen angewendet werden.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden vorzugsweise zur Herstellung von Decklackierungen eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können sowohl bei der Serien- als auch bei der Reparaturlackierung von Automobilkarosserien eingesetzt werden. Sie werden vorzugsweise aber im Bereich der Reparaturlackierung und der Lackierung von Kunststoffteilen eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen wäbrigen Beschichtungsmittel können als Füller sowie zur Herstellung einschichtiger Decklackierungen sowie als pigmentierte Basislacke oder als Klarlacke in einem Verfahren zur Herstellung einer mehrschichtigen Lackierung eingesetzt werden (Base coat-/Clear coat-Verfahren).

Die Erfindung wird nun anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und 15 Prozente sind dabei Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

Beispiel: Herstellung und Applikation eines Klarlacks

Beispiel 1

20

Herstellung eines wasserverdünnbaren Acrylatharzes A1) für die Komponente (I)

In einem 4-l-Stahlkessel, ausgestattet mit Monomerzulauf, Initiatorzulauf, Thermometer, Ölheizung und Rückflußkühler werden 1000 g Ethoxyethylpropionat vorgelegt und auf 130 Grad C aufgeheizt. Dann wird eine Lösung von 89,4 g tert-Butylperoxyethylhexanoat in 145,7 g Ethoxyethylpropionat in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 4,5 Stunden abgeschlossen ist. 5 Minuten nach Beginn der Zugabe der tert-Butylperoxyethylhexanoatlösung wird auch mit der Zugabe der Monomerlösung aus (a1), (a2) und (a6):

25

(a1): 285 g n-Butylmethacrylat;

30

229 g Methylmethacrylat,

640 g Laurylmethacrylat,

(Handelsprodukt Methacrylester 13 der Firma Röhm GmbH, Darmstadt),

(a2): 270 g Hydroxyethylacrylat und

(a6): 238 g Styrol

begonnen, wobei die Gesamtzulaufzeit für den ersten Monomerenzulauf 4 Stunden beträgt.

35

2,5 Stunden nachdem der erste Monomerenzulauf gestartet worden ist, wird ein zweiter Monomerenzulauf gestartet, der aus einem Gemisch aus (a2), (a3) und 27 g Ethoxyethylpropionat besteht:

(a2): 112 g Hydroxyethylacrylat und

(a3): 54 g Acrylsäure,

wobei die Gesamtzulaufzeit für den zweiten Monomerenzulauf bei 1,5 Stunden liegt.

40

Die Mischung (a1), (a2), (a3) und (a6) wird in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 4 Stunden abgeschlossen ist. Nach Abschluß der Zugabe der tert-Butylperoxyethylhexanoatlösung wird die Reaktionsmischung noch 2 h bei 120 Grad C gehalten. Das Reaktionsgemisch wird durch Abdestillieren des organischen Lösemittels (während 1 Stunde bei 130 Grad C im Vakuum) auf einen Festkörpergehalt von 79,2% eingestellt. Das so erhaltene Acrylatharz weist eine OH-Zahl von 140 mg KOH/g Festharz, eine Säurezahl von 31,1 mg KOH/g Festharz, ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 3220 Dalton und ein gewichtmittleres Molekulargewicht Mw von 7505 Dalton auf. Die Viskosität einer 55%igen Lösung des Acrylatharzes in Ethoxyethylpropionat beträgt 4,4 dPa · s (23°C).

45

Beispiel 2

50

Herstellung der Dispersion eines Polyacrylatharzes (A1) für die Komponente (III)

In einem 4-l-Stahlkessel, ausgestattet mit zwei Monomerzuläufen, Initiatorzulauf, Rührer und Rückflußkühler, werden 470 Gew.-Teile n-Butanol als Lösemittelkomponente vorgelegt und auf 110 Grad C aufgeheizt.

55

Dann wird eine Lösung von 36 Gew.-Teilen tert-Butylperoxyethylhexanoat in 92,4 Gew.-Teilen n-Butanol in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die Zugabe nach 5,5 Stunden abgeschlossen ist.

Mit Beginn der Zugabe der tert-Butylperoxyethylhexanoat-Lösung wird auch mit der Zugabe der Mischung aus (a1) bis (a6):

(a1): 240 Gew.-Teilen n-Butylmethacrylat,

60

209 Gew.-Teilen Methylmethacrylat,

120 Gew.-Teilen Laurylmethacrylat (Methacrylester 13 der Firma Röhm GmbH),

(a2): 270 Gew.-Teilen Hydroxyethylmethacrylat und

(a6): 180 Gew.-Teilen Styrol,

begonnen. Die Mischung aus (a1), (a2) und (a6) wird in einer solchen Geschwindigkeit zugegeben, daß die 65 Zugabe nach 5 Stunden abgeschlossen ist.

3,5 Stunden nach Beginn des ersten Monomerenzulaufs wird ein zweiter Monomerenzulauf gestartet, der gemeinsam mit dem ersten Monomerenzulauf beendet wird und aus einer Mischung der Monomerkomponenten

(a2) und (a5) besteht:

(a2): 120 Gew.-Teile Hydroxyethylmethacrylat und

(a5): 61 Gew.-Teile Acrylsäure.

Nach Abschluß der Zugabe der tert.-Butylperoxyethylhexanoat-Lösung wird die Reaktionsmischung noch 2 h bei 120 Grad C gehalten.

Hier nach werden 12 Gew.-Teile Ethoxyethylpropionat als Lösemittelkomponente zugegeben.

Dann wird die Harzlösung auf 80 Grad C abgekühlt und innerhalb von etwa 30 Minuten mit 63 Gew.-Teilen Dimethylethanolamin in 1379 Gew.-Teilen entionisiertem Wasser bis zu einem Neutralisationsgrad von 85% neutralisiert. Anschließend wird das Lösemittelgemisch aus Ethoxyethylpropionat und n-Butanol durch azeotrope Destillation entfernt, bis höchstens 1 Gew.-% Lösemittel bezogen auf die Dispersion gaschromatographisch nachweisbar sind.

Nach Beendigung der Destillation wird die Dispersion durch die Zugabe von entionisiertem Wasser auf folgende Endkennzahlen eingestellt:

Säurezahl des Gesamtfestkörpers: 38,1 mg KOH/g,

15 Feststoffgehalt (1 Stunde, 130 Grad C): 38,5%,

pH-Wert: 7,57.

Beispiel 3

20 Herstellung der Dispersion eines Polyurethanharzes (A3) für die Komponente (III)

3.1. Herstellung der Polyester vorstufe

In einem für die Polykondensationsreaktionen geeigneten 4-l-Stahlreaktor werden 1088 g Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, 120 g Phthalsäureanhydrid, 1268 g Isophthalsäure, 21 g 2-Butyl-2-ethylpropandiol, 489 g Neopentylglykol und 113 g Xylool als Schleppmittel eingewogen.

Anschließend wird aufgeheizt und das Kondensationswasser kontinuierlich bis zu einer Säurezahl von <3,5 mg KOH/g entfernt. Der Ansatz wird auf etwa 100°C abgekühlt und mit Ethoxyethylpropionat auf 79,7% Festkörpergehalt eingestellt. Das resultierende Polyesterdiol weist eine Säurezahl von 4,4 mg KOH/g auf. Die Viskosität einer 60%igen Lösung des Polyesterdiols in Ethoxyethylpropionat beträgt bei 23 Grad C 3,6 dPa·s.

3.2. Herstellung der Polyurethandispersion

In einem für die Polyurethanharzsynthese geeigneten 4-l-Stahlreaktor werden 749 g des Polyesterdiols gemäß Beispiel 3.1, 6,6 g 2-Butyl-2-ethylpropandiol, 69 g Dimethylethanolamin und 318 g m-Tetramethylxylylendiisocyanat vorgelegt und bei 110 Grad C bis zu einem konstanten Diisocyanatgehalt umgesetzt. Dann werden 101 g Trimethylolpropan zugesetzt und bis zur Beendigung der Reaktion weiter erhitzt. Anschließend werden 31,5 g Ethoxyethylpropionat hinzugefügt. Nach weiteren 30 Minuten Röhren der Reaktionsmischung wird mit 36,7 g Dimethylethanolamin neutralisiert. Die Reaktionsmischung, die noch eine Temperatur von 90 bis 110 Grad C aufweist, wird danach in 1929,2 g entionisiertem Wasser, das eine Temperatur von 60 Grad C aufweist, dispergiert. Die resultierende Polyurethandispersion ist frei von Gelteilchen, weist einen Festkörpergehalt von 36,1%, eine Säurezahl von 30,3 mg KOH/g sowie einen pH-Wert von 7,1 auf. Bei einer Temperatur von 40 Grad C ist die Polyurethandispersion länger als 4 Wochen lagerstabil.

45 Beispiel 4

Herstellung der wässrigen Dispersion des hydrophilierten Polyurethanacrylharzes HP für die Komponente (III)

50 Beispiel 4.1

Herstellung der Polyester vorstufe für das hydrophobe Polyurethanharz HP'

In einem für Polykondensationsreaktionen geeigneten Stahlreaktor werden 39,487 Teile Dimerfettsäure (Pripol® 1013 der Firma Unichema), 21,739 Teile Hexandiol-1,6, 11,689 Teile Isophthalsäure und 1,035 Teile Xylool als Schleppmittel eingewogen.

Anschließend wird bis zu einer Temperatur von 220 Grad C aufgeheizt und das Kondensationswasser kontinuierlich unter Konstanthalten der Temperatur bei 220 Grad C bis zu einer Säurezahl <4 mg KOH/g entfernt.

Der Ansatz wird auf 80 Grad C abgekühlt und mit 23,272 Teilen Methylmethyleketon auf einen Festkörpergehalt von ca. 73% eingestellt. Das resultierende Polyesterdiol weist eine Säurezahl von ca. 2,5 mg KOH/g und eine Hydroxylzahl von ca. 71 mg KOH/g auf. Die Viskosität der 73%igen Lösung des Polyesterdiols in Methylmethyleketon beträgt bei 23 Grad C ca. 2,0 dPa·s.

65 Beispiel 4.2

Herstellung des hydrophoben Polyurethanharzes HP'

In einem für die Polyurethanharzsynthese geeigneten Stahlreaktor werden 55,43 Teile des Polyesterdiol gemäß Beispiel 4.1, 4,24 Teile Neopentylglykol, 2,28 Teile Trimethylopropan-Monoallylether, 26,91 Teile Tetramethylxylendiisocyanat, 3,76 Teile Methylmethyleketon und 0,03 Teile Dibutylzinndilaurat vorgelegt.

Danach wird unter Rühren auf 80 Grad C aufgeheizt und die Temperatur solange bei 80 Grad C gehalten bis der Isocyanatgehalt bei ca. 2,6 Gew.-% liegt. 5

Anschließend werden 7,65 Teile Trimethylopropan zugefügt und die Temperatur weiter bei 80 Grad C gehalten bis der Isocyanatgehalt unter 0,1 Gew.-% liegt.

Die Viskosität der 82%igen Lösung des Polyurethanharszes PUR, in Methylmethyleketon beträgt zwischen 3,5 und 6,0 dPa·s (1 : 1 in N-Methylpyrrolidon). 10

Beispiel 4.3

Herstellung der wässrigen Dispersion des hydrophilierten Polyurethanacrylatharzes HP

I. Stufe

15

Mittels eines Microfluidizers® der Firma Microfluidics Corp. (Newton, Massachusetts, U.S.A.) wird die Präemulsion PE bei einem Druck von 550 bar in 2 Durchläufen aus:

11,07 Teilen Polyurethanharz HP' gemäß Beispiel 4.2,

einem Gemisch aus:

20

5,40 Teilen Methylmethacrylat,

4,05 Teilen n-Butylacrylat und

2,70 Teilen n-Butylmethacrylat als Komponente (aa1),

1,35 Teilen Hydroxyethylmethacrylat als Komponente (aa2),

22,41 Teilen entionisiertem Wasser und

25

3,00 Teilen anionischem Emulgator Abex® EP 110 der Firma Rhone-Poulenc (Ammoniumsulfonat eines ca. 5fach ethoxylierten Nonylphenols)

hergestellt.

In einem für radikalische Polymerisationen geeigneten Stahlkessel mit 2 Monomerenzuläufen und 1 Initiatorzulauf werden 23,796 Teile entionisiertes Wasser vorgelegt und auf 82 Grad C aufgeheizt. 30

Danach wird innerhalb von 1,5 Stunden die Präemulsion PE aus einem der beiden Monomerenzuläufe und eine wässrige Initiatorlösung bestehend aus:

3,400 Teilen entionisiertem Wasser und

0,054 Teilen Ammoniumperoxidisulfat

aus dem Initiatorzulauf gleichzeitig und gleichmäßig zudosiert, wobei die Temperatur auf 82 Grad C gehalten wird. 35

II. Stufe

Nach Abschluß der Zugabe der in der I. Stufe beschriebenen Präemulsion PE und der Initiatorlösung wird über den zweiten Monomerzulauf eine Mischung aus:

40

einem Gemisch aus:

9,00 Teilen Methylmethacrylat,

6,75 Teilen n-Butylacrylat und

45

3,70 Teilen n-Butylmethacrylat als Komponente (aa1),

2,25 Teilen Hydroxyethylmethacrylat als Komponente (aa2),

0,79 Teilen Methacrylsäure als Komponente (aa4) sowie

0,10 Teilen nichtionischer Emulgator Igepal® CO 850 der Firma Rhone-Poulenc (ca. 20fach ethoxyliertes Nonylphenol)

innerhalb von 2 Stunden zudosiert, wobei die Temperatur bei 82 Grad C gehalten wird. 50

Zur Nachreaktion wird das Reaktionsgemisch weitere 2 Stunden bei 82 Grad C gehalten.

Die resultierende wässrige Dispersion des hydrophilierten Polyurethanacrylatharzes HP hat folgende Kenndaten:

Festkörpergehalt: 45%

55

Säurezahl: 15 – 17 mg KOH/g

pH-Wert: 2,5-3,0

mittlere Teilchengröße: ca. 200 nm.

Beispiel 5

60

Herstellung der Komponente (I) des Beschichtungsmittels

Aus den im folgenden angegebenen Bestandteilen wird durch Mischen mittels eines Rührers (600 Umdrehungen pro Minute) die Komponente (I) hergestellt:

15,0 Gew.-Teile organisches wasserverdünntes Acrylatharz (A1) gemäß Beispiel 1,

65

4,0 Gew.-Teile Butylglykolacetat,

3,2 Gew.-Teile Butylglykol,

1,0 Gew.-Teile Benetzungsmittel (Tensid S, Firma Biesterfeld),

0,2 Gew.-Teile Verlaufsmittel auf Basis eines polyethermodifizierten Dimethylsiloxan-Copolymerisats (Byk® 331 der Firma Byk Gulden) und
0,6 Gew.-Teile Verlaufsmittel (Fluorad® FC 430 der Firma 3M: 10%ig in Ethylethoxypropionat).

5

Beispiel 6

Herstellung der Komponente (II) des Beschichtungsmittels

Aus den im folgenden angegebenen Bestandteilen wird durch Mischen mittels eines Rührers (600 Umdrehungen pro Minute) die Komponente (II) hergestellt:
10 2,7 Gew.-Teile Polyisocyanat auf Basis Hexamethylendiisocyanat-Allophanat (Desmodur® VPLS 2102 der Firma Bayer AG),
10,2 Gew.-Teile Polyisocyanat auf Basis Hexamethylendiisocyanat-Trimerisat (Tolonate® HDTLV der Firma Rhone-Poulenc) und
15 1,5 Gew.-Teile Butylglykolacetat.

Beispiel 7

Herstellung der Komponente (III) für das Beschichtungsmittel

Aus den im folgenden angegebenen Bestandteilen wird durch Mischen mittels eines Rührers (600 Umdrehungen pro Minute) die Komponente (III) hergestellt:
20 30,0 Gew.-Teile entionisiertes Wasser,
0,5 Gew.-Teile Dimethylethanolamin,
25 2,0 Gew.-Teile Verdickungsmittel auf Polyurethan-Basis (Dapral® T210 der Firma Akzo),
9,0 Gew.-Teile der wäßrigen Dispersion des hydrophilierten Polyurethanacrylats HP gemäß Beispiel 4, wobei der pH-Wert der Dispersion mit Dimethylethanolamin zuvor auf 7,0 eingestellt wird, und
20,0 Gew.-Teile Polyurethandispersion (A3) gemäß Beispiel 3.

Beispiel 8

Herstellung des erfindungsgemäßen Klarlacks KL aus den Komponenten (I), (II) und (III)

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Klarlacks KL erfolgt durch Mischen der Komponenten (I), (II) und (III) mittels eines Rührers (600 Umdrehungen pro Minute), indem die Komponente (II) in die Komponente (I) eingerührt wird und die resultierende Mischung in die Komponente (III) eingerührt wird.

Vergleichsbeispiel 9

40

Herstellung eines Klarlacks KL' aus Komponenten (I), (II) und (III) nach der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 195 42 626.6

Beispiel 9.1

Herstellung der Komponente (I) des Beschichtungsmittels

Aus den im folgenden angegebenen Bestandteilen wird durch Mischen mittels eines Rührers (600 Umdrehungen pro Minute) die Komponente (I) hergestellt:
45 15,0 Gew.-Teile organisches wasserverdünntbares Acrylatharz (A1) gemäß Beispiel 1,
50 4,0 Gew.-Teile Butylglykolacetat,
3,2 Gew.-Teile Butylglykol,
1,0 Gew.-Teile Benetzungsmittel (Tensid S®, Firma Biesterfeld),
0,2 Gew.-Teile Verlaufsmittel auf Basis eines polyethermodifizierten Dimethylsiloxan-Copolymerisats (Byk® 331 der Firma Byk Gulden) und
55 0,6 Gew.-Teile Verlaufsmittel (Fluorad® FC 430 der Firma 3M: 10%ig in Ethylethoxypropionat).

Beispiel 9.2

Herstellung der Komponente (II) des Beschichtungsmittels

Aus den im folgenden angegebenen Bestandteilen wird durch Mischen mittels eines Rührers (600 Umdrehungen pro Minute) die Komponente (II) hergestellt:
60 3,0 Gew.-Teile Polyisocyanat auf Basis Hexamethylendiisocyanat-Allophanat (Desmodur® VPLS 2102 der Firma Bayer AG),
65 11,0 Gew.-Teile Polyisocyanat auf Basis Hexamethylendiisocyanat-Trimerisat (Tolonate® HDTLV der Firma Rhone-Poulenc) und
1,5 Gew.-Teile Butylglykolacetat.

Beispiel 9.3

Herstellung der Komponente (III) für das Beschichtungsmittel

Aus den im folgenden angegebenen Bestandteilen wird durch Mischen mittels eines Rührers (600 Umdrehungen pro Minute) die Komponente (III) hergestellt: 5

28,0 Gew.-Teile entionisiertes Wasser,

0,5 Gew.-Teile Dimethylethanolamin,

2,0 Gew.-Teile Verdickungsmittel auf Polyurethan-Basis (Dapral T210 der Firma Akzo),

10 10,0 Gew.-Teile der wäßrigen Dispersion des Polyacrylatharzes (A1) gemäß Beispiel 2, und

20,0 Gew.-Teile Polyurethandispersion (A3) gemäß Beispiel 3.

Beispiel 9.4

Herstellung des Klarlacks KL' aus den Komponenten (I), (II) und (III) gemäß den Beispielen 9.1 bis 9.3

15

Die Herstellung des Klarlacks KL' erfolgt durch Mischen der Komponenten (I), (II) und (III) gemäß den Beispielen 9.1 bis 9.3 mittels eines Rührers (600 Umdrehungen pro Minute), indem die Komponente (II) in die Komponente (I) eingerührt wird und die resultierende Mischung in die Komponente (III) eingerührt wird. 20

Beispiel 10

Applikation der Klarlacke KL gemäß Beispiel 8 und KL' gemäß dem Vergleichsbeispiel 9 und Prüfung der eingearbeiteten Lackfilme

25

Auf ein mit einer handelsüblichen Elektrotauchlackierung und einem handelsüblichen Füller beschichtetes phosphatiertes Stahlblech wird eine wasserverdünnbare, mit Aluminiumplättchen pigmentierte Basisbeschichtungszusammensetzung gemäß EP-A-279 813 so appliziert, daß eine Trockenfilmschichtdicke von 12 bis 15 µm erhalten wird.

Die applizierte Basisbeschichtungszusammensetzung wird 10 Min. bei Raumtemperatur und 10 Minuten bei 30 60 Grad C getrocknet.

Dann werden die Deckbeschichtungszusammensetzungen gemäß Beispiel 8 und Vergleichsbeispiel 9 in 3 Spritzgängen mit 15 Minuten Zwischenabluftzeit auf die Basisschicht gespritzt. Schließlich wird 60 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet und 30 Minuten bei 60 Grad C im Umluftofen eingearbeitet. Die so erhaltenen mehrschichtigen Überzüge wurden mehreren Prüfungen unterzogen, deren Ergebnisse in Tabelle 1 dargestellt 35 sind.

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Eigenschaften der gemäß Beispiel 10 hergestellten Beschichtungen

Beschichtung gemäß			
	Beispiel	Vergleichsbeispiel	
	8	9	
10			
	Klarlack KL	Klarlack KL'	
15	Schichtdicke (Mikrometer)	55	50
20	Verlauf (visuell)	sehr gut	sehr gut
25	Verhalten im Schwitz- wassertest	geringes Anquellen	geringes Anquellen
30	(visuell)		
35	Trocknungs- verhalten ⁽¹⁾	2	4
40			

⁽¹⁾ Beurteilung des Trocknungsverhaltens: 1 = sehr schnell
 2 = schnell
 3 = mittelschnell
 4 = langsam
 5 = sehr langsam

Patentansprüche

55 1. Aus mindestens drei Komponenten bestehendes Beschichtungsmittel, enthaltend
 1. die Komponente (I), die als Bindemittel (A)
 (A1) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und Säuregruppen, die in die entsprechenden Säureanionengruppen überführbar sind, enthaltenden Acrylatcopolymerisat (A1) und/oder
 (A2) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und Säuregruppen, die in die entsprechenden Säureanionengruppen überführbar sind, enthaltenden Polyesterharz (A2) und/oder
 (A3) mindestens ein in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, Hydroxylgruppen und Säuregruppen, die in die entsprechenden Säureanionengruppen überführbar sind, enthaltenden Polyurethanharz (A3) und/oder
 (A4) gegebenenfalls mindestens ein weiteres Bindemittel
 enthält,
 2. die Komponente (II) als Vernetzungsmittel (F) mindestens ein in einem oder mehreren organischen

Lösungsmittel gelöstes oder dispergiertes Di- und/oder Polyisocyanat (F1) und/oder gegebenenfalls mindestens ein weiteres Vernetzungsmittel, bestehend aus mindestens einer Epoxidverbindung (F2) mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und/oder gegebenenfalls mindestens einem Aminoplastharz (F3), enthält und

3. die Komponente (III) mindestens eine wässrige Dispersion eines hydrophilierten Polymerharzes HP, sowie gegebenenfalls die Komponenten (A1) und/oder (A2) und/oder (A3) und/oder (A4) in wässriger Dispersion enthält,

dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Dispersion des hydrophilierten Polymerharzes HP hergestellt wird, indem in entionisiertem Wasser eine Präemulsion enthaltend Mikroteilchen, bestehend aus einem hydrophoben Polymerharz HP' und den monomeren Bestandteilen

(aa1) einen von (aa2), (aa3) und (aa4) verschiedenen und mit (aa2), (aa3) und (aa4) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

(aa2) ein mit (aa1), (aa3) und (aa4) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist,

(aa3) gegebenenfalls ein mit (aa1), (aa2) und (aa4) copolymerisierbares, von (aa1), (aa2) und (aa4) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, sowie

(aa4) ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (aa1), (aa2) und (aa3) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren

durch hohe Scherbelastung der wässrigen Dispersion des hydrophoben Polymerharzes HP' und der wässrigen Emulsion der monomeren Bestandteile hergestellt wird und anschließend die polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE polymerisiert werden.

2. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Komponente (III) anwesende wässrige Dispersion des hydrophilierten Polymerharzes HP hergestellt wird durch ein mehrstufiges Verfahren, wobei

I. in entionisiertem Wasser eine Präemulsion PE, enthaltend Mikroteilchen, bestehend aus einem hydrophoben Polymerharz HP' und den monomeren Bestandteilen

(aa1) einem von (aa2) und (aa3) verschiedenen und mit (aa2) und (aa3) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

(aa2) einem mit (aa1) und (aa3) copolymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist, sowie

(aa3) gegebenenfalls einem mit (aa1) und (aa2) copolymerisierbaren, von (aa1) und (aa2) verschiedenen, im wesentlichen carboxylgruppenfreien, ethylenisch ungesättigten Monomeren oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

durch hohe Scherbelastung der wässrigen Dispersion des hydrophoben Polymerharzes HP' und der wässrigen Emulsion der monomeren Bestandteile hergestellt wird und darauf mit der Polymerisation der polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE begonnen wird und anschließend

II. während und/oder nach Abschluß, jedoch nicht gleichzeitig mit Beginn, der Polymerisation der polymerisierbaren Bestandteile der Präemulsion PE ein Monomerengemisch, enthaltend

(aa1) einen von (aa2), (aa3) und (aa4) verschiedenen und mit (aa2), (aa3) und (aa4) copolymerisierbaren, im wesentlichen carboxylgruppenfreien (Meth)acrylsäureester oder einem Gemisch aus solchen Monomeren,

(aa2) ein mit (aa1), (aa3) und (aa4) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer, das mindestens eine Hydroxylgruppe pro Molekül trägt und im wesentlichen carboxylgruppenfrei ist,

(aa3) gegebenenfalls ein mit (aa1), (aa2) und (aa4) copolymerisierbares, von (aa1), (aa2) und (aa4) verschiedenes, im wesentlichen carboxylgruppenfreies, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder einem Gemisch aus solchen Monomeren, sowie

(aa4) ein mindestens eine Carboxylgruppe pro Molekül tragendes, mit (aa1), (aa2) und (aa3) copolymerisierbares, ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren

im Zulauf zugegeben wird und anschließend polymerisiert wird.

3. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe Polymerisat HP' ein Polyadditionsharz und/oder ein Polykondensationsharz ist

4. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe Polymerisat HP' polymerisierbare Doppelbindungen enthält, deren Zahl vorzugsweise im statistischen Mittel 0,05 bis 1,1 pro Polymermolekül beträgt

5. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe Polymerisat HP' ein Polyurethanharz ist

6. Beschichtungsmittel nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethanharz HP' aufgebaut ist aus:

(b1) einem gegebenenfalls polymerisierbare Doppelbindungen aufweisenden Polyester- oder Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht Mn von 400 bis 5000 Dalton oder einem Gemisch aus solchen Polyether- und Polyesterpolyolen,

(b2) einem Di- und/oder Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Di- und/oder Polyisocyanaten,

(b3) gegebenenfalls einer Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und

mindestens eine Iminonienbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist, oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen,

(b4) gegebenenfalls einer Verbindung, die neben einer polymerisierbaren Doppelbindung mindestens noch eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe enthält, oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen,

(b5) gegebenenfalls einer Verbindung, die gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und mindestens eine Polyoxyalkylengruppe im Molekül aufweist, oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen und

(b6) gegebenenfalls mindestens eine Hydroxyl- und/oder Aminogruppe enthaltende organische Verbindung mit einem Molekulargewicht von 60 bis 600 Dalton oder ein Gemisch aus solchen Verbindungen.

7. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (b1) des Polyurethanharzes HP' aus bis zu 100 Gew.-%, bezogen auf (b1), aus alpha,omega-Polymethacrylatdiolen besteht.

8. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobe Polymerharz HP' weniger als 30 Gew.-% des hydrophilierten Polymerharzes HP, bezogen auf das Polymerharz HP, ausmacht.

9. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die monomeren Bestandteile (aa1), (aa2), (aa3) und (aa4) in Mengen von:

20 30 bis 98 Gew.-% (aa1),

1 bis 30 Gew.-% (aa2),

0 bis 20 Gew.-% (aa3) und

1 bis 20 Gew.-% (aa4)

eingesetzt werden, wobei die Summe der Monomeren (aa1), (aa2), (aa3) und (aa4) 100 Gew.-% ausmacht.

10. Verwendung der Beschichtungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 9 für die Lackierung von Automobilkarossen und/oder Kunststoffteile.

11. Verwendung der Beschichtungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 9 für die Autoreparaturlackierung.

30

35

40

45

50

55

60

65